BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

BIBROMCYMOLSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

GUSTAV VON ROEHL
AUS BIELEFELD.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0039

Dem Andenken

seines

theuern Vaters

in dankbarer Erinnerung gewidmet

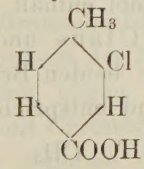
vom

Verfasser.

Wenn man die Oxydationsprodukte der halogenisirten Cymole betrachtet, so findet man eine Reihe auffallender Erscheinungen, welche vielfach von den als allgemein geltend aufgestellten Regeln für die Oxydation mit verschiedenen fetten Alkylresten conjugirter Kohlenwasserstoffe abweichen.

Das erste Halogenprodukt des Cymols, von Landolph[1]) durch Bromiren des Kohlenwasserstoffs dargestellt, war ein Monobromcymol. Dasselbe ergab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die entsprechende Monobromtoluylsäure.

Kekulé und Fleischer[2]) stellten dann durch Behandeln des Carvacols mit Phosphorsuperchlorid ein Monochlorcymol dar, welches also das Chloratom in der Orthostellung zur Methylgruppe hat. Dasselbe hat auch später Gerichten[3]) durch Chloriren von Cymol erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt dasselbe die Monochlortoluylsäure von der Struktur:

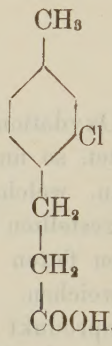


entsprechend dem obigen Monobromcymol.

Dagegen giebt das von Gerichten[4]) aus Thymol mit Phosphorsuperchlorid dargestellte Monochlorcymol, wel-

[1]) Berl. Ber. V. 268.
[2]) Berl. Ber. VI. 1090.
[3]) Berl. Ber. X. 1249 und XI. 364.
[4]) Berl. Ber. XI. 364.

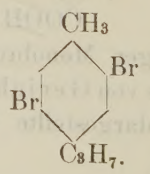
ches das Cl-atom in Orthostellung zur Propylgruppe hat, eine Paramethylchlorhydrozimmtsäure von der Formel:



Offenbar zeigt sich hier der schützende Einfluss des Chloratoms, welches verhindert, dass die Propylgruppe wie gewöhnlich bis zur Carboxylgruppe oxydirt wird.

Noch interessantere Resultate lieferte aber die Oxydation des zuerst von Claus und Wimmel[1]) dargestellten Bibromcymol, welche alle bisher für die Oxydation der conjugirten Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln für die halogenisirten Derivate derselben geradezu unbrauchbar machen.

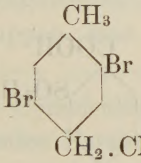
Dieses Bibromcymol enthält, wie von Claus und Kirsch[2]), und von Claus und Grätzel[3]) nachgewiesen worden ist, die beiden Bromatome in der Parastellung zueinander und entspricht also der Formel:



[1]) Berl. Ber. XIII. 102, und Freib. Inaug.-Diss. 1880.
[2]) Freib. Inaug.-Diss. 1883.
[3]) Freib. Inaug.-Diss. 1884.

Claus und Wimmel erhielten aus diesem Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kein in einfacher Beziehung zu ihm stehendes Oxydationsprodukt, sondern der Kohlenwasserstoff blieb zum Theil unangegriffen, zum Theil wurde er zu Kohlensäure verbrannt.

Mit Chromsäure in Eisessiglösung, welches Oxydationsmittel für gewöhnlich die sämmtlichen Seitenketten bis zur Carboxylgruppe oxydirt, erhielten sie eine Bibromcymylsäure, welche Kirsch[1]) später als eine Bibromparamethylhydrozimmtsäure erkannte, von der Formel:



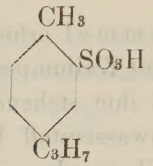
Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche sonst nur eine, und zwar die längere Seitenkette zur Carboxylgruppe oxydirt, ergab neben der obigen Bibrommethylhydrozimmtsäure eine Bibromterephtalsäure, in welcher also beide Seitenketten vollständig oxydirt sind, und in geringer Menge eine dritte nicht näher untersuchte Säure, welche wahrscheinlich als Zwischenprodukt dieser beiden eine Bibromtoluylsäure ist.

Hier tritt also einerseits der Fall ein, dass die Bromatome die Alkylgruppen gegen die gewöhnlich durchgreifende Oxydation mit Chromsäure schützen, während sie andererseits eine abnorme durchgreifende Oxydation beider Seitenketten durch Salpetersäure veranlassen.

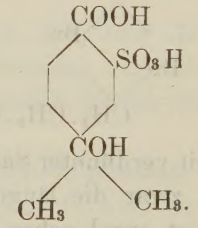
Ebenso interessante Erscheinungen bietet die Oxydation des sulfonirten Cymols.

Aus der als Cymol-αsulfonsäure bezeichneten Sulfonsäure von der Constitution:

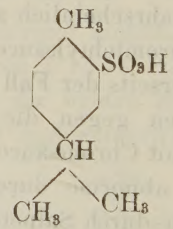
[1]) Freib. Inaug.-Diss. 1883.



erhielten Rich. Meyer und A. Baur[1]) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die entsprechende Oxypropylsulfobenzoësäure. Da aber eine derartige Oxydation eines fetten Kohlenstoffrestes zum Alkohol nur bei tertiären Kohlenstoffatomen bekannt ist, so muss sich hier die Propylgruppe zur Isopropylgruppe umgelagert haben. Die so erhaltene Säure entspricht also der Formel:



Dieser Annahme entspricht auch die Identität dieser Säure mit der durch Oxydation der P.-Methylisopropylbenzolsulfonsäure, welcher Jacobsen[2]) die Constitution:



giebt, erhaltenen Säure.[3])

Aehnliche Umlagerungen der Propyl- zur Isopropylgruppe und umgekehrt sind ja häufig bei den Propyl-

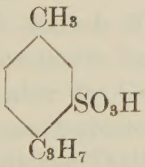
[1]) Berl. Ber. XIII. 1495.
[2]) Berl. Ber. XII. 429.
[3]) Berl. Ber. XIV. 1136.

und Methylpropyl-Benzolen, sowohl im Laboratorium, als auch in der Natur z. B. bei Bildung der Cuminsäure aus dem Cymol in dem thierischen Organismus, beobachtet worden. In neuester Zeit sind über derartige Umlagerungen besonders von O. Widmann[1]) ausführlichere Versuche angestellt worden, welcher darnach angibt, dass eine sauerstoffhaltige Gruppe in der Parastellung zur Propylgruppe zur Umwandlung dieser in die Isopropylgruppe prädisponire, was allerdings bei der Cymol-α-sulfonsäure nicht zutrifft. Dagegen haben Claus und Schulte im Hof[2]) bei Oxydation der o.-Cuminsäure und der Cumol-o-sulfonsäure nachgewiesen, dass bei Orthostellung derartiger Gruppen eine solche Umlagerung nicht stattfindet.

Die Oxydation der Cymolsulfonsäure mit Salpetersäure gab der Regel gemäss Paratoluylsäure.[3])

Schon früher hatte Flesch[4]) aus der Cymolsulfonsäure bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur eine Sulfotoluylsäure erhalten, aus welcher er mit Kaliumpermanganat eine Sulfoterephtalsäure erhielt.

Die von Claus und Cratz[5]) zuerst erhaltene Cymol-β-sulfonsäure, von der Constitution:



ist bis jetzt noch nicht oxydirt worden.

---

[1]) Berl. Ber. XIX. 2781.
[2]) Berl. Ber. XIX, 3012.
[3]) R. Meyer Berl. Ber. XIII. 1496.
[4]) Berl. Ber. VI. 481.
[5]) Freib. Iaug.-Diss 1881.

Es musste hiernach besonders interessant erscheinen zu erfahren, welche Produkte bei der Oxydation der zuerst von Claus und Meyer[1]) im hiesigen Laboratorium dargestellten Bibromcymolsulfonsäure durch die verschiedenen Oxydationsmittel entstehen werden, da diese gewissermassen eine Vereinigung der beiden obenangeführten Körper bildet.

Ueber diesen interessanten Körper ist schon mehrfach im hiesigen Laboratorium von Meyer, Mitteis und Langguth gearbeitet worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich es nun, neben einigen andern Versuchen mit der Bibromcymolsulfonsäure zunächst die bis dahin noch nicht nachgewiesene Stellung der Sulfongruppe festzustellen, um dann eine Reihe von Oxydationsversuchen mit den verschiedenen Oxydationsmitteln anzustellen, und daraus den Einfluss der Sulfongruppe neben den beiden Bromatomen auf die Oxydirbarkeit der Seitenketten ableiten zu können.

[1]) Freib. Inaug.-Diss. 1881.

Darstellung der Bibromcymolsulfonsäure.

Das Ausgangsmaterial, das Bibromcymol, stellte ich aus dem Cymol, welches aus Laureincampher mit Phosphorpentoxyd mit reicher Ausbeute unter Benutzung der von Hartmann[1]) im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen gewonnen wurde, nach den Angaben von Kirsch und Graetzel dar. Durch Fraktioniren erhielt ich in guter Ausbeute ein Bibromcymol vom Siedepunkt 270—274° C. Zur Sulfonirung benutzte ich die krystallisirte Schwefelsäure aus der Fabrik Hofmann und Schoetensack in Ludwigshafen. Ich musste dieselbe namentlich zur kalten Jahreszeit erst in der Nähe des Dampfkessels auflösen, dann aber wieder erkalten lassen, wobei ich die Masse fleissig umschüttelte, so dass sich nur ganz kleine Krystalle wieder bilden konnten. Nur mit der so aus rauchender und krystallisirter gemengter Schwefelsäure erhielt ich vollständig günstige Resultate.

Anfangs goss ich einfach 20 gr. des Bibromcymols mit 50 gr. der obenerwähnten Schwefelsäure zusammen: Hierbei erhitzte sich aber das Gemenge sehr stark, und es zeigte sich nachher eine bedeutende Menge von harziger Substanz und ein ziemlicher Theil des Bibromcymols war zerstört worden, während der Rest sich gar nicht oder nur sehr langsam oxydirte. Später mischte ich die Bestandtheile vorsichtiger, indem ich das Bibromcymol in Wasser abkühlte und unter stetigem Umschütteln die Schwefelsäure zutröpfelte. Ich führte die Darstellung

[1]) Freib. Inaug.-Dissert. 1886.

stets in kleineren Kölbchen mit nicht mehr als 30 gr. Bibromcymol und 70 gr. Schwefelsäure aus, da bei Anwendung grösserer Massen sich das Ende der Reaktion sehr verzögerte.

Das Gemisch färbte sich sofort intensiv violett und nach einigen Stunden begann sich ein Krystallbrei auszuscheiden; meist nach zwei bis drei Tagen war die Sulfonirung beendet. Dieselbe ist jedenfalls sehr von der Temperatur abhängig, und scheint mir die günstigste zwischen 20° bis 30° C. zu liegen. Bei kalter Witterung ging die Sulfonirung stets langsam und unvollkommen vor sich; erhitzte ich auf dem Wasserbade, so verkohlte ein Theil des Kohlenwasserstoffs; die Masse sah dann schwarz aus, während bei günstigen Umständen sie einen violetten Krystallbrei bildet.

Zur Reinigung der Sulfonsäure benutzte ich anfangs das von Meyer und Mitteis vorgeschriebene Verfahren und goss das Gemisch in eine circa vierfache Menge Wasser; es krystallisirte dann nach einigen Stunden die Sulfonsäure aus. Jedoch enthielt die Krystallmasse stets noch Harzbestandtheile und musste mehrfach umkrystallisirt werden; andererseits musste auch die Mutterlauge noch mit Aetzbaryt behandelt werden, um aus ihr den Rest der Säure als Barytsalz zu erhalten. Ich vereinigte später dieses doppelte Verfahren, indem ich das Sulfonirungsgemisch von circa 150 gr. Bibromcymol in einen grossen Kolben mit Wasser goss und dann unter Dampfeinleiten Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaktion zusetzte. Das niederfallende schwefelsaure Baryum nahm dann alle Harztheile mit zu Boden, so dass sich dieselben zu unterst zu einer zähen Masse zusammenballten. Die abfiltrirte Flüssigkeit war nun vollständig klar und nur schwach gelb gefärbt. Diese, welche neben dem Baryumsalz auch noch überschüssigen Aetzbaryt enthielt, wurde wieder durch Dampf zum

Kochen gebracht, und das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt. Beim Eindampfen krystallisirte dann die reine Säure nur schwach gelb gefärbt aus. Durch Abpressen zwischen Thonplatten wurde sie endlich ganz farblos. Von 100 gr. Bibromcymol erhielt ich in der letzten Zeit 75—80 gr. Bibromcymolsulfonsäure, also circa 60% der theoretischen Ausbeute.

Bibromcymolsulfonsäure:

$$C_6H.\overset{1.}{C}H_3.\overset{4.}{C_3}H_7.\overset{2.5.}{Br_2}.\overset{6.}{S}O_3H.+3\,H_2O.$$

Die Bibromcymolsulfonsäure krystallisirt in assymetrischen spitzen Prismen, welche sich meist sternförmig zusammenlagern. Am schönsten erhält man dieselben bei der Krystallisation aus verdünnten Säuren, namentlich Schwefelsäure oder Salpetersäure. In ganz reinem Zustande ist sie farblos, sonst erhielt ich sie meist etwas gelb gefärbt. Beim schnellen Eindunsten erhielt ich sie auch in Blättchen. Dunstet man auf dem Wasserbade in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure zu stark ein, so bildet sich ein brauner Syrup, der nach verbranntem Zucker riecht; es tritt eine partielle Zersetzung ein. Die Säure schmilzt zunächst bei 126° C. (uncorr.) im Krystallwasser, dann vollständig bei 142° C. (uncorr.) Anorganische Verunreinigungen beeinflussen die Schmelzbarkeit derartig, dass sie nur schwer oder gar nicht zum Schmelzen kommt.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, doch wird die Löslichkeit in Aether sehr beeinflusst von der Art der Krystallisation, da die schnell in Blättchen auskrystallisirte Säure be-

deutend schwerer in Aether löslich ist, als die gut ausgebildeten Krystalle.

Erhitzt man grössere Mengen der Säure auf höhere Temperatur, so treten beim Schmelzen Dämpfe auf, und nach dem Erkalten bleibt eine weisse krystallinische Masse übrig, die ebenfalls gegen 140° C. schmilzt.

Salze der Bibromcymolsulfonsäure.

Die Salze der Bibromcymolsulfonsäure, welche zum grössten Theil schon von Meyer, Mitteis und Langguth dargestellt worden sind, zeichnen sich meist durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser aus. So in ganz besonders auffallender Weise die Alkalisalze.

Bei Zusatz von Aetznatron oder Aetzkali zu einer Lösung der Säure scheiden sich die Salze sofort als voluminöse flockige Niederschläge aus. Aus heisser Lösung krystallisirt das Natriumsalz von der Formel

$$C_{10}H_{11}Br_2SO_3Na + 2H_2O$$

in glänzendweissen keilförmigen Blättchen aus, welche sich kugelartig zusammenlagern. Auf Fliesspapier vorsichtig getrocknet haben sie einen seidenartigen Glanz. Das Kaliumsalz ist dem obigen ganz ähnlich.

Das Baryumsalz von der Formel:

$$(C_{10}H_{11}Br_2SO_2)Ba + 3H_2O,$$

ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich; es krystallisirt in dünnen irisirenden Blättchen. Bei Zusatz eines löslichen Baryumsalzes wie Chlorbarium zur Lösung der Säure oder deren Alkalisalze fällt das sulfonsaure Barium zunächst flockig aus, geht dann aber bald in den krystallinischen Zustand über.

Behandeln der Bibromcymolsulfonsäure mit Aetzalkalien.

Ich versuchte zunächst durch Behandeln der Sulfonsäure mit Aetznatron eine Phenolverbindung des Cymols zu erhalten. Zu diesem Zwecke kochte ich 3 gr. der Säure mit der dreifachen Menge Aetznatron in sehr concentrirter Lösung mehrere Tage am Rückflusskühler. Beim Erkalten schieden sich stets wieder die oben beschriebenen Krystalle des bibromcymolsulfonsauren Natrons aus; in der Lösung war weder Brom, noch Schwefelsäure nachzuweisen; es hatte also keinerlei Einwirkung stattgefunden.

Ich griff desswegen zu einem stärkeren Mittel, der Kalischmelze und erhitzte 3 gr. des Kalisalzes mit der 3fachen Menge Aetzkali in einer Nickelschale auf 150° C., aber auch hier zeigte sich noch keine merkliche Einwirkung. Erst als ich im Sandbade bis 260° C. erhitzte, blähte sich die Masse unter Bräunung auf. Das andauernde Aufschäumen zeigte die Heftigkeit der Reaktion, welche nach einer halben Stunde vollständig beendet war. Die Schmelze wurde alsdann in kaltem Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert. Sie löste sich ohne jeglichen Rückstand mit röthlichbrauner Farbe, welche ziemlich starke Fluorescenz zeigte. In der Lösung konnte ich mit Silbernitrat Brom, sowie mit

Barytlösung Schwefelsäure nachweisen. Die Flüssigkeit roch phenolartig; in sehr verdünnter Lösung erhielt ich mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen an der Luft schied sich bald ein bräunlicher flockiger Niederschlag aus, welcher abfiltrirt sich nicht wieder lösen wollte.

Ich schüttelte nun die Lösung mit Aether aus, welcher sich roth färbte. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb aber nichts als eine harzige klebrige Masse von dunkelbrauner Farbe zurück, welche sehr stark nach Phenol roch.

Um die Verharzung dieses phenolartigen Körpers an der Luft zu verhüten, destillirte ich bei dem nächsten Versuch den Aether ab, während ich einen Kohlensäurestrom darüber leitete. Es blieb nun ein Weniges einer dunkelrothen Flüssigkeit übrig. Ich versuchte dieselbe zum Krystallisiren zu bringen, indem ich sie in den Exiccator mit Schwefelsäure brachte, aus welchem ich die Luft mit Kohlensäure austrieb. Sie blieb jedoch auch hier unverändert. Ich brachte die Flüssigkeit dann in ein kleines Kölbchen und versuchte zu fraktioniren. Eine kleine Portion farbloser Flüssigkeit ging zwischen 70 und 80° C. über. Sie roch sehr ätherisch, verflüchtete sich aber schnell; dann ging bei 120—140° C. eine röthliche Flüssigkeit über unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung; diese hatte einen unangenehmen stechenden Geruch und verharzte gleichfalls sehr schnell. Der grösste Rest verkohlte bei weiterem Erhitzen im Kölbchen.

Jeder Versuch aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Basen irgend ein Salz absuscheiden, war vergeblich.

So war es mir nicht möglich einen reinen Körper aus der Schmelze zu gewinnen. Jedenfalls müssen verschiedene Körper entstanden sein, denn einerseits fand

ich Schwefelsäure in der wässerigen Lösung der Schmelze, andererseits war auch in der ätherischen Lösung eine Schwefelverbindung, also war ein Theil des Schwefels jedenfalls in organischer Bindung geblieben, wie sich beim Fraktioniren zeigte. Es hatten sich wahrscheinlich mehrfach hydroxylirte Produkte durch Ersatz der Bromatome und der Sulfongruppe gebildet, welche bekanntlich sehr wenig beständig sind und leicht verharzen.

Bibromcymolsulfonchlorid:

$$C^{6}H.\ \overset{1.}{C}H^{3}.\ C^{3}\overset{4.}{H}^{7}.\ \overset{2.5.}{Br}^{2}.\ \overset{6.}{S}O^{2}Cl.$$

Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid geben die Sulfonsäuren und deren Salze Sulfonchloride. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$SO_2OH\ SO_2OH + PCl_5 = SO_2Cl + HCl + POCl_3.$$

Um das Sulfonchlorid meiner Bibromcymolsulfonsäure zu erhalten, brachte ich 15 gr. wasserfreies Natriumsalz der Sulfonsäure in einen Kolben mit Rückflusskühler, goss circa 150 gr. Chloroform darauf und setzte dann nach und nach 30 gr. Phosphorpentachlorid zu. Sofort begann das Gemenge zu kochen. Diese Einwirkung in der Kälte dauerte unter starker Salzsäureentwicklung ziemlich $1^1/_2$ Stunden, später erhitzte ich dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Dann setzte ich Wasser zu, um das gebildete Phosphoroxychlorid und etwa überschüssiges Phosphorpentachlorid zu zerstören und trennte die Chloroformlösung im Scheidetrichter davon ab. Nach dem Verdampfen derselben blieb eine bräunliche ölige Flüssigkeit zurück, welche einen stechenden Geruch besass. Nachdem diese einen Tag an der Luft gestanden hatte, war dieser Geruch verschwunden und nach weiteren zwei Tagen war die Masse strahlenförmig erstarrt. Ich löste sie dann noch einmal in Chloroform auf und brachte sie im Eisschrank zum Krystallisiren.

Das Bibromcymolsulfonchlorid krystallisirt in weissen feinen Nadeln, die in der Regel eine strahlenförmige Masse bilden, welche einen gelblichen Fettglanz zeigt, obgleich sie vollkommen trocken ist. Die Krystalle schmelzen bei 59° C. (uncorr.), zersetzen sich aber erst bei höherer Temperatur. Das Sulfonchlorid ist in Chloroform und Aether sehr leicht löslich.

Durch Wasser wird es erst bei andauerndem Kochen zersetzt, dagegen durch Alkali schon beim Erwärmen.

Im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Schiffchen verbrannt gaben:

0,3980 gr. Substanz

0,4089 gr. Kohlensäure = 0,1115 gr. Kohlenstoff = 28,5% C. und

0,1077 gr. Wasser = 0,0189 gr. Wasserstoff = 2,12% H

Die Formel:

$$C_{10}H_{11}Br_2SO_2Cl$$

verlangt:	gefunden:
C = 30,97%	28,5%
H = 2,82%	2,99%.

Das Resultat ergab also 2% Kohlenstoff zu wenig: eine Erscheinung, welche auch Meyer und Mitteis beim Verbrennen der Bibromcymolsulfonsäure gefunden hatten. Die Substanz bläht sich bei hoher Temperatur unter Verkohlen auf, und die Kohle, welche sich über das Schiffchen hinaus verbreitet, verbrennt später äusserst schwierig. Da man zur vollständigen Verbrennung sehr stark erhitzen muss, so werden wahrscheinlich Kohlentheilchen von dem geschmolzenen Bleichromat festgehalten und gehen so für die Analyse verloren.

Einer Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat setzte die

Substanz ebenfalls einen hartnäckigen Widerstand entgegen, indem sich nach 7stündigem Erhitzen auf 250° C. noch keine Spur von Druck im Rohre zeigte, die Substanz also noch gar nicht verbrannt war.

Dagegen gab eine Chlorbestimmung durch Kochen des Sulfonchlorids mit chlorfreiem Aetznatron und Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitratlösung ein günstigeres Resultat.

0,3667 gr. Substanz gaben

0,1255 gr. Chlorsilber = 0,0314 gr. Chlor = 8,87% Cl.

Berechnet 9,09% Cl.

Bibromcymolsulfamid:

$$C_6H.\overset{1.}{C}H_3.\overset{4.}{C_3}H_7.\overset{2.5.}{Br_2}.\overset{6.}{S}O_2.NH_2.$$

Ich löste 2 gr. des Sulfonchlorids in Aether und leitete längere Zeit getrocknetes Ammoniakgas ein. Die Lösung trübte sich alsbald, und das gebildete Chlorammonium schied sich in weissen Flocken aus. Als die Lösung mit Ammoniak übersättigt war, filtrirte ich ab und liess den Aether verdunsten, worauf eine weisse krystallinische Masse zurückblieb.

Die Umsetzung geht glatt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}Br_2SO_2Cl + 2NH_3 = C_{10}H_{11}Br_2SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

vor sich.

Das Sulfamid krystallisirt in kleinen glatten Säulen, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend. Es schmilzt bei 202° C. (uncorr.), ist in Alkohol und Aether löslich, nicht aber in Wasser, nicht einmal in kochendem.

Durch kochendes Wasser wird es nicht zersetzt. Die Verbrennung ging ebenfalls äusserst schwer vor

sich und ergab noch ungünstigere Resultate, als die des Sulfonchlorids. Dagegen ergab eine volumetrische Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Kohlensäurestrom genügende Resultate:

von 0,3743 gr. der Substanz erhielt ich:

12,9 cbcm Stickstoff bei 748 mm Barometerstand und 23° C. = 0,0154 gr. Stickstoff = 4,13% N.

Die Formel:

$$C_{10}H_{11}BrSO_2NH_2$$

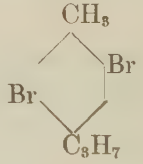
verlangt 3,77% N.

Reduktion der Bibromcymolsulfonsäure.

(Versuch zum Stellungsnachweis).

Was die Constitution der Bibromcymolsulfonsäure betrifft, so ist zunächst die Parastellung der Methyl- zur Propylgruppe für das aus zahlreichen Naturprodukten, wie römischem Kümmelöl, Kampher etc. dargestellte Cymol (das wahre Cymol) vom Siedepunkt 175° C. besonders von Fittig[1]) durch die Synthese aus Parabromtoluol und Propyljodid dargethan worden.

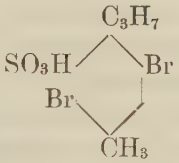
Für das zuerst von Wimmel dargestellte Bibromcymol hat Kirsch[2]) durch die Ueberführung desselben in die Bibromterephtalsäure und Abspaltung deren Carboxylgruppen, wodurch er zu dem Parabibrombenzol gelangte, die Parastellung der beiden Bromatome zu einander nachgewiesen. Ausserdem hat Grätzel[3]) durch Nitriren des Bibromcymols ein Mononitrobibromtoluol erhalten, welches identisch ist mit dem von Néville und Winther[4]) durch Nitriren von p.-Bibromtoluol erhaltenen. Es kommt darnach dem Bibromcymol unzweifelhaft die Formel:



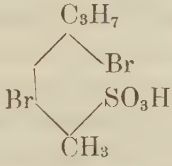
zu.

[1]) Ann. 149.334.
[2]) Freib. Inaug.-Diss. 1883.
[3]) Freib. Inaug.-Diss. 1884.
[4]) Berl. Ber. XIII. 972.

Für die Constitution der Bibromcymolsulfonsäure sind demnach zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder steht die Sulfongruppe in der Orthostellung zur Propylgruppe, also entsprechend dem Schema:



oder in der Orthostellung zur Methylgruppe, also der Structurformel:



entsprechend.

Da die beiden Bromatome in der Parastellung zu einander keinen Einfluss auf die Orientirung der beim Sulfoniren eintretenden Sulfongruppe ausüben können, so ist nach zahlreich bekannten Thatsachen zu schliessen, dass hier der überwiegende Einfluss der Methylgruppe vor der Propylgruppe zur Geltung kommen werde, und die Sulfongruppe also zur Methylgruppe in Orthostellung getreten sein wird.

Der Nachweis, welche von beiden Formeln der Sulfonsäure zukommt, war am besten durch Zurückführung der Verbindung auf eine der beiden bekannten Cymolsulfonsäuren durch Reduktion zu liefern.

Zu diesem Zwecke löste ich 10 gr. der wasserhaltigen Säure in $^1/_2$ Liter Wasser auf und setzte nach und nach 500 gr. 4%iges Natriumamalgam zu. Diese Menge entspricht ungefähr dem 10fachen des sich als nöthig zur Entbromung theoretisch berechnenden Natriums. Bei Anwendung geringerer Mengen zeigte sich aber stets

die Reduktion als unvollkommen. Man muss das Gemenge nach dem Zusatz des Amalgams, welches nur in kleinen Mengen nach und nach eingetragen wird, stets tüchtig umschütteln, da die Reduktion nur da stattfindet, wo das Natriumamalgam mit der gelösten Substanz direkt in Berührung kommt, und so die Wasserstoffatome in statu nascendi vor ihrer Vereinigung zu Molekülen auf sie einwirken können. Ich hielt die Lösung durch Zusatz von etwas Schwefelsäure stets sauer, um die Ausscheidung des schwer löslichen Natriumsalzes zu verhindern.

Ich dampfte dann das Gemenge zur Staubtrockne ein und führte dasselbe, um die Säure ganz frei und rein zu erhalten, mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid über, wobei ich ebenso verfuhr, wie oben bei der Darstellung des Bibromcymolsulfonchlorid's angegeben ist.

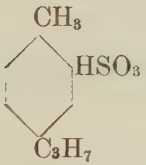
Das auf diese Weise erhaltene Sulfonchlorid krystallisirt aus Chloroform in schön ausgebildeten tafelförmigen Säulen mit Domen; es ist farblos und zeigt den Schmelzpunkt 71° C. (uncorr.)

Ich kochte einen Theil desselben dann mit Wasser am Rückflusskühler mehrere Stunden, worauf dasselbe vollständig zersetzt war. Die Lösung der Säure wurde dann nochmals zur Trockne eingedampft, bis alle Salzsäure verdampft war. Es krystallisirte dann die Säure erst bei fast vollständigem Einengen der Lösung und auch nur unvollkommen aus als höchst hygroskopische Masse.

Als wichtige Reaction zur Unterscheidung der beiden Cymolsulfonsäuren gilt die Löslichkeit der Bariumsalze. Die zuerst bekannte von Jacobsen[1]) durch

[1]) Berl. Ber. 11. 1059.

Sulfoniren von Cymol dargestellte Cymol(2)sulfonsäure [1]) gibt ein schwer lösliches Bariumsalz, welches in hexagonalen Blättchen krystallisirt. Jacobsen [2]) führte diese Sulfonsäure durch die Kalischmelze in Carvacrol über; dasselbe erreichten auch Kekulé [3]) und Fittica [4]). So wurde der Nachweis geliefert, dass die Säure des schwer löslichen Bariumsalzes, später als Cymol-α-sulfonsäure bezeichnet, die Sulfongruppe in der Orthostellung zur Methylgruppe enthält, also der Formel:



entspricht.

Die zweite theoretisch mögliche Cymolsulfonsäure ist zuerst von Claus und Cratz [5]) dargestellt worden und von diesen als Cymol-β-sulfonsäure bezeichnet worden. Das Bariumsalz derselben ist sehr leicht löslich und krystallisirt nur unvollkommen, indem nach vollständigem Eindunsten die ganze Masse gallertartig erstarrt. Ueber Schwefelsäure trocknet sie dann vollständig ein und kann zu Staub zerrieben werden. Wenn auch bis jetzt noch kein Stellungsnachweis für diese Säure geführt worden ist, so muss ihr doch als einzige neben der (2)Sulfonsäure erhaltene [die von Spica [6]) als Cymol-β-sulfonsäure bezeichnete hat sich später als ein Gemenge herausgestellt [7])] die Constitution:

[1]) Die Bezeichnungen Cymol(2)-sulfonsäure und Cymol(3)-sulfonsäure sind in dem Sinne gewählt, dass die Methylgruppe im Cymol in Stellung 1, die Propylgruppe in Stellung 4 angenommen wird.

[2]) ibid.

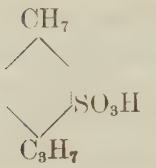
[3]) Berl. Ber. 6. 936.

[4]) Berl. Ber. 7. 1360.

[5]) Berl. Ber. 13. 901 und Freib. Inaug.-Diss. 1880.

[6]) Berl. Ber. 14. 653.

[7]) Berl. Ber. 14. 2191.



zugesprochen werden: Sie ist also als Cymol(3)sulfonsäure.

Ich stellte daher aus der reducirten Säure das Bariumsalz dar. Dasselbe erstarrte erst bei vollständigem Eindampfen und zeigte ganz die Eigenschaften des cymol-β-sulfonsauren Bariums.

Eine Probe desselben mit chlorfreiem Aetzkalk geglüht, gab in der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat keine Bromreaktion.

Beim Trocknen des über Schwefelsäure erstarrten Bariumsalzes bei 150° C. verloren 0,5144 gr. 0,0409 gr. Wasser = 7,9 % H_2O.

Nach Cratz [1]) enthält das Salz 3 Moleküle Krystallwasser = 8,75 % H_2O.

Es gaben 0,5911 gr. entwässertes Salz = 0,2982 gr. $BaSO_4$ = 0,1752 Ba = 29,51 % Ba.

ebenso 0,4735 gr entwässertes Salz = 0,2409 gr. $BaSO_4$ = 0,1373 gr. Ba = 29,24 % Ba.

Der Berechnung nach muss cymolsulfonsaures Barium aber nur 24,33 % Ba ergeben.

Einen andern Theil des Säurechlorids löste ich in Benzol und führte denselben durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas in das entsprechende Sulfamid über. Dasselbe blieb beim Eindunsten der Benzollösung als schwach gelbgefärbte wenig krystallinische Masse zurück. Aus Aether umkrystallisirt bildete das Sulfamid dünne fast farblose Blättchen. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 127° C. (uncorr.)

---

[1]) Freib. Inaug. Diss. 1880.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Kohlensäurestrom ergab:

von 0,3314 gr. Substanz

22,4 cbcm. Stickstoff bei 746 mm. Barometerstand und 12° Celsius = 0,02625 gr. Stickstoff = 7,9 % N

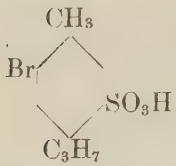
während das Cymolsulfamid nur 6,6 % N enthält.

Nach der Angabe von Cratz ist aber auch sowohl das Cymol-β-sulfonchlorid wie das Cymol-β-sulfamid nie in krystallisirtem Zustand erhalten worden, sondern beide bilden dickflüssige braungelbe Oele.

Vergleiches halber stellte ich mir cymol-β-sulfonsaures Barium dar und führte dasselbe in das Sulfonchlorid und Sulfamid über, indem ich genau so verfuhr, wie ich oben bei Behandlung des Bariumsalzes meiner Reduktion angegeben habe. Ich erhielt wirklich beide Produkte in voller Uebereinstimmung mit der Angabe von Cratz nur als Oele und konnte sie nicht zum Krystallisiren bringen.

Hieraus und aus den oben angegebenen von den Berechnungen weit abweichenden Analysen ist es unzweifelhaft, dass durch Reduktion der Bibromcymolsulfonsäure mit Natrumamalgam ein anderes Produkt als eine Cymolsulfonsäure entstanden ist; es muss also noch eine anderweitige Reaktion eingetreten sein, als nur die Ersetzung der beiden Bromatome durch Wasserstoff. Auch auf eine Cymolsulfinsäure stimmen die Analysen nicht.

Einen ähnlichen Vorgang scheint auch übrigens Kelbe bei Reduktion einer durch Bromiren von Cymolsulfonsäure erhaltenen Monobromcymolsulfonsäure, welcher er die Constitution;



giebt, erhalten zu haben, indem derselbe ein Sulfamid von dem Schmelzpunkt 145° C. erhält, welches er als Cymol-β-sulfamid anspricht, während dasselbe wie oben angegeben ein Oel ist, das Cymol-α-sulfamid aber bei 112° C. schmiltzt.

Der Mangel an reducirter Säure erlaubte mir bis jetzt noch nicht, weitere Untersuchungen über den entstandenen Körper anzustellen, doch werden dieselben fortgesetzt, um die Constitution des Reduktionsproduktes festzustellen.

Oxydation der Bibromcymolsulfonsäure.

I. Mit Kaliumpermanganat.

a. In saurer Lösung:

Ich setzte mehrere Kölbchen mit 2 gr. der Säure in sehr verdünnter Lösung mit der auf 3, 4 und 9 Atomen Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat an. Die Einwirkung erfolgte schon in der Kälte und war nach einigen Tagen vollendet. Die Mischungen rochen alle stark nach Brom und schwefliger Säure, ein Zeichen, dass ein Theil der Substanz stärker angegriffen und zu Kohlensäure verbrannt war.

b) In alkalischer Lösung:

Ich setzte daher bei anderen Portionen, bei welchen ich die gleichen Mischungsverhältnisse, nahm Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion zu. Hier trat in der Kälte so gut wie gar keine Einwirkung ein. Erst nachdem ich mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt hatte, entfärbten sich die Mischungen vollständig. Brom und schweflige Säure liessen sich nicht nachweisen.

Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins krystallisirten zunächst aus den mit geringer Menge Kaliumpermanganat versetzten Mischungen weisse kleine Nadeln aus; es war das Kaliumsalz der unangegriffenen Bibromcymolsulfonsäure. Später schied sich ein fester Körper, erst bei vollständigem Eindampfen der Lösung in nur durch das Mikroskop als krystallinisch erkennbarem Zustand aus.

Als ich aber die Lösung mit Schwefelsäure versetzte schied sich eine weisse flockige Masse aus, welche sich am Boden absetzte. Ich löste dieselbe nach dem Abfiltriren wieder in heissem Wasser und nun krystallisirte dieselbe in glänzenden weissen Nadeln aus, welche sich kugelförmig zusammen lagern, ähnlich wie das Kalium- und Natriumsalz der Bibromcymolsulfonsäure.

Die so erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwer dagegen leicht in heissem Wasser und nur in geringer Menge in Alkohol löslich.

Auf 120° erhitzt gaben 0,5450 gr. Substanz 0,0235 gr. Wasser = 4,33 % H_2O ab.

Die Elementaranalyse der entwässerten Säure ergab folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd chromsaurem Blei und vorgelegten Silberspirale im Schiffchen verbrannt gaben 0,2169 gr. Substanz

0,1855 grm. Kohlensäure = 0,0506 grm. Kohlenstoff = 23,28 % C. und

0,0245 grm. Wasser = 0,0027 grm. Wasserstoff = 1,24 % H.

Mit Soda und wenig Salpeter im Tiegel geglüht gaben

0,3017 grm. Substanz

durch Fällen mit salpetersaurem Silber

0,2806 grm. BrAg = 0,1195 grm. Brom = 39,60 % Br. und durch Fällen mit salpetersaurem Barium

0.1845 grm. Ba SO_4 = 0,0253 grm. Schwefel = 8,38 % S.

Auf die Bibromsulfoterephtalsäure:

$$C_6H\,Br_2\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3H\end{cases}$$

berechnet ergiebt sich folgender Vergleich:

verlangt:	gefunden:
C = 23,76 %	23,28 %
H 0,99 %	1,24 %
Br 39,61 %	39,60 %
S 7,92 %	8,38 %.

Der Wasserverlust von 4,33 % H_2O entspricht 1 Molekül Krystallwasser, berechnet zu 4,27 % H_2O.

Es ist demnach die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure die Bibromsulfoterephtalsäure:

$$C_6HBr_2(SO_3H).(COOH)_2 + 1\,H_2O.$$

Dieselbe zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 250° C. unter Bräunung.

Sie verbrennt nur sehr schwer vollständig und wurde im eingeschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure behufs Brombestimmung beim achtstündigen Erhitzen auf 275° C. nicht zersetzt.

In diesem Falle ist also die Oxydation vollständig der Regel nach verlaufen; es ist weder wie bei der Oxydation des Bibromcymols mit Kaliumpermanganat (s. o.) eine vollständige Zerstörung eingetreten, ausser in saurer Lösung, noch auch die Propylgruppe durch den Einfluss der Sulfongruppe zu Oxyisopropyl oxydirt worden, wie dieses bei der Oxydation der Cymol-α-sulfonsäure der Fall war, was allerdings dafür sprechen könnte, dass die Sulfongruppe in der Orthostellung zur Propylgruppe stehe, wobei dieser Einfluss nicht stattfindet.

Salze der Bibromsulfoterephtalsäure.

Das Kaliumsalz.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst bei dem vollständigen Eindampfen der

Lösung als feste weisse Masse aus. Unter dem Mikroskop erkennt man dünne zugespitzte Blättchen.

Bei 140° getrocknet gaben

0,3497 grm. Substanz 0,0518 grm. Wasser ab = 14,86 % H_2O

berechnet auf 5 Moleküle Krystallwasser = 15,29 % H_2O.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch sorgfältiges neutralisen der Säurelösung mit kohlensaurem Kalium.

Eine Kaliumbestimmung durch Glühen im Tiegel mit Schwefelsäure ergab:

0,2975 grm. Substanz gaben

0,0972 grm. K_2SO_4 = 0,0451 grm. K = 16,28 % K.

Es verlangte aber die Formel:

$C_6H.Br_2SO_3H.(COO)_2K_2$ = 16,62 % Kalium.

Es ist demnach das bibromsulfoterethalsaure Kalium zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_6HBr_2SO_3H(COO)_2K+5H_2O.$$

Das Bariumsalz.

Dasselbe wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium. Erst beim vollständigen Eindunsten scheidet sich das Barytsalz als sehr fein krystallinische Masse aus. Unter dem Mikroskop erkennt man dünne schmale Blättchen, ähnlich wie die des Kalisalzes. Das bei 140° getrocknete Bariumsalz wurde im Tiegel mit Schwefelsäure geglüht:

0,2836 grm. Substanz gaben 0,1663 grm. $BaSO_4$ = 0,0714 grm. Barium = 25,23 % Ba.

berechnet für $C_6HBr_2SO_3H(COO_2)Ba$ = 25,71 % Ba.

Bei 140° mehrere Stunden erhitzt gaben 0,3758 grm. wasserhaltiges Salz

0,0212 grm. Wasser = 5,57 % H_2O ab,

berechnet auf 2 Moleküle Krystallwasser = 6,26% H_2O.

Das bibromsulfoterepthalsaure Barium entspricht also der Formel:

$$C_6H.Br_2SO_3H.(COO)_2Ba + 2\,H_2O.$$

II. Oxydation mit Chromsäure.

5 grm. Bibromcymolsulfonsäure wurden mit der auf 9 Atome Sauerstoff berechneten Menge Chromsäure in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst und etwas Schwefelsäure zugesetzt. Es zeigte sich weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf dem Wasserbade irgend eine Einwirkung. Erst nachdem die Lösung concentrirter gemacht worden war, trat beim Kochen auf dem Luftbade Verfärbung ein, aber selbst nach mehrtägigem Kochen war die Lösung noch nicht vollständig grün geworden.

Ich fällte aus der Lösung dann mit Ammoniak das gebildete Chromoxyd aus, wobei sich auch schon ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Ammoniumsalz ausschied. Dieses wurde mit heissem Wasser ausgezogen und dann mit der übrigen Lösung zusammen mit Aetzbaryt zur Entfernung des Ammoniaks gekocht. Nachdem der Ueberschuss von Aetzbaryt durch Kohlensäure ausgefällt war, schieden sich beim Erkalten blättrige Krystalle eines Bariumsalzes aus. Aus diesen wurde durch Schwefelsäure die Säure frei gemacht, welche den Schmelzpunkt 142° C. zeigte. Dieses sowie eine Bariumbestimmung des Salzes zeigte, dass ich die unangegriffene Bibromcymolsulfonsäure vor mir hatte.

Chromsäure wirkt also nur sehr schwer auf die Bibromsulfonsäure ein. Hat aber einmal eine Einwirkung angefangen, so findet dieselbe sofort durchgreifend statt und zerstört die Substanz.

III. Oxydation mit Salpetersäure.

5 grm. der Bibromcymolsulfonsäure wurden mit 50 grm. Salpetersäure von spec. Gew. 1,12 mehrere Tage lang im Kölbchen mit langem Rohr gekocht. Aus der Lösung krystallisirte beim Eindampfen nur unverändert Sulfonsäure aus.

Ich schloss dann je 3 grm. wasserhaltige Sulfonsäure mit 30 grm. Salpetersäure von spec. Gew. 1,12 in Röhren ein und erhitzte dieselben 8 Stunden lang auf 150° C. Nach dem Erkalten öffnete ich dieselben; es entwich dabei Kohlensäure. In den Röhren zeigten sich dünne Nadeln. Ich dampfte dann den Inhalt der Röhren in einer Krystallisirschale mehrfach ein, bis alle Salpetersäure verjagt war. Die zurückbleibende Krystallmasse löste sich zum grössten Theil sehr leicht in Aether. Der zurückbleibende Theil erwies sich als unzersetzte Bibromcymolsulfonsäure.

Aus der ätherischen Lösung krystallirten theils Nadeln theils kleinere Prismen; es war jedenfalls ein Gemenge, welches sich auch durch Krystallisiren aus Wasser nicht trennen liess.

Ich stellte daher durch Kochen mit kohlensaurem Barium die Barytsalze dar und nun schieden sich beim Erkalten sofort wieder die blättrigen Krystalle der Bibromcymolsulfonsäure aus. Aus der Lösung schieden sich beim Eindunsten theils gelblich gefärbte platte Nadeln aus, theils eine gelbgefärbte unkrystallinische Masse. Da beide Salze in Wasser leicht löslich sind, so war es mir nicht möglich, dieselben durch fraktionirtes Lösen und Auskrystallisiren zu trennen.

Zwei Barytbestimmungen gaben gänzlich verschiedene und ungenügende Resultate.

Ich schied nun aus der Lösung der Barytsalze wieder die freie Säure durch Schwefelsäure aus.

Erst beim fast völligen Eindunsten der Lösung schieden sich lange feine Nadeln aus die den Schmelzpunkt 134° Cels. zeigen. Daneben zeigte sich aber auch eine flockige weisse Masse, welche nicht von den Nadeln vollständig zu trennen war.

Beide entstandenen Säuren sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Leider war die Ausbeute dieser Oxydationsprodukte so gering, dass es mir bis jetzt nicht möglich war, eine der beiden entstandenen Säuren rein zu erhalten und deren Zusammensetzung durch die Analyse näher zu bestimmen.

Jedenfalls setzt die Bibromcymolsulfonsäure der Oxydation mit Salpetersäure einen grossen Widerstand entgegen, da ich trotz des langen Erhitzens in geschlossenen Röhren stets den grössten Theil als unangegriffene Säure zurückerhielt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Adolf Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt und Herrn Privatdozent Dr. Elbs, welche mich bei meinen Arbeiten in der liebenswürdigsten Weise unterstützt haben, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., Februar 1887.